

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-54687

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)7月20日

(51) Int. Cl. ⁵
H01M 10/36
H01B 1/06

識別記号
A
A 7244-5G

F I

発明の数2 (全5頁)

(21) 出願番号	特願昭61-127419	(71) 出願人	999999999
(22) 出願日	昭和61年(1986)6月3日		ユニオン、カーバイド、コーポレーション アメリカ合衆国コネチカット州、ダンベリ ー、オールド、リツジベリー、ロード (番 地なし)
(65) 公開番号	特開昭62-82665	(72) 発明者	ジェームズ、ロバート、アクリッジ
(43) 公開日	昭和62年(1987)4月16日		アメリカ合衆国オハイオ州、パーマ、グリ ーンリーフ、アベニュー、7349
(31) 優先権主張番号	782467	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(32) 優先日	1985年10月1日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		審査官	三宅 正之
		(56) 参考文献	特開昭58-189967 (J P, A) 特開昭58-1974 (J P, A) 特開昭56-134536 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ガラス質酸化-硫化リン固体リチウム電解質

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の組成を有し、

 $P_4O_{10}S_6$, cLi_2S , dLi_2O , eX ここに、XはLiBr, LiCl, LiF, LiI, Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 から成るグループから選ばれ、

aは(10-b)に等しく、ここにbは0より大、10より小であり、但しbが6の場合、aは3とする事ができ、

cとdは0乃至4であり、但しcとdが共に0より大であるとき、 $d=4-c$ とし、またcまたはdが0であるとき、それぞれdまたはcは0より大とし、

eは0乃至7とする

酸化-硫化リン固状電解質。

【請求項2】 前記の $P_4O_{10}S_6$ は、 $P_4O_{10}S_5$, P

2

 $4O_4S_6$, $P_4O_3S_7$, $P_4O_2S_8$ および $P_4O_1S_9$ から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第1項の酸化-硫化リン固状電解質。

【請求項3】 cとdは1乃至4であり、eは0乃至5である特許請求の範囲第1項による酸化-硫化リン固状電解質。

【請求項4】 前記酸化-硫化リン固状電解質は $5LiI \cdot 4Li_2S \cdot P_4O_5S_5$ である特許請求の範囲第1項による酸化-硫化リン固状電解質。【請求項5】 前記酸化-硫化リン固状電解質は $2LiI \cdot 2Li_2S \cdot P_2O_2S_3$ である特許請求の範囲第1項による酸化-硫化リン固状電解質。【請求項6】 前記酸化-硫化リン固状電解質は $2.5LiI \cdot 2Li_2S \cdot P_2O_2S_3$ である特許請求の範囲第1項による酸化-硫化リン固状電解質。

【請求項 7】前記の酸化－硫化リン固状電解質は $2\text{LiBr} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_3\text{S}_2$ である特許請求の範囲第 1 項による酸化－硫化リン固状電解質。

【請求項 8】負極、正極、および下記組成を有し、
 $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_6$, cLi_2S , dLi_2O , eX
 ここに、X は LiBr , LiCl , LiF , LiI , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 から成るグループから選ばれ、

a は $(10 - b)$ に等しく、ここに b は 0 より大、10 より小であり、但し b が 6 の場合、a は 3 とする事ができ、

c と d は 0 乃至 4 であり、但し c と d が共に 0 より大であるとき、 $d = 4 - c$ とし、また c または d が 0 であるとき、それぞれ d または c は 0 より大とし、

e は 0 乃至 7 とする酸化－硫化リン固状電解質を含む固状電池。

【請求項 9】前記の酸化－硫化リン固状電解質の $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_6$ は、 $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_5$, $\text{P}_4\text{O}_4\text{S}_6$, $\text{P}_4\text{O}_3\text{S}_7$, $\text{P}_4\text{O}_2\text{S}_8$ および P_4OS_9 から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 10】前記の酸化－硫化リン固状電解質は 1 乃至 4 の c と d の値を有し、0 乃至 5 の e 値を有する特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 11】前記酸化－硫化リン固状電解質は $5\text{LiI} \cdot 4\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_4\text{OS}_9$ である特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 12】前記酸化－硫化リン固状電解質は $2\text{LiI} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_2\text{S}_3$ である特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 13】前記酸化－硫化リン固状電解質は $2.5\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_2\text{S}_3$ である特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 14】前記酸化－硫化リン固状電解質は $2\text{LiBr} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_3\text{S}_2$ である特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 15】負極はリチウム、リチウム合金、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、および銀から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 16】正極は、 TiS_2 , MoS_3 , ポリ (N-ビニルピロリドン) + I_2 , ポリ (N-ビニルピロリドン) + I_2 + TiS_2 , TiS_2 + MoS_3 , FeS_2 , Sb_2S_3 および MnO_2 から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第 8 項の固状電池。

【請求項 17】負極はリチウム、正極は TiS_2 である特許請求の範囲第 15 項または第 16 項の固状電池。

【請求項 18】負極はリチウム、正極は TiS_2 + MoS_3 である特許請求の範囲第 15 項または第 16 項の固状電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、下記の組成を有し、

$\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_6$, cLi_2S , dLi_2O , eX

ここに、X は LiBr , LiCl , LiF , LiI , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 から成るグループから選ばれ、

a は $(10 - b)$ に等しく、ここに b は 0 より大、10 より小であり、但し b が 6 の場合、a は 3 とする事ができ、c と d は 0 乃至約 4 であり、但し c と d が共に 0 より大であるとき、 $d = 4 - c$ とし、また c または d が 0 であるとき、それぞれ d または c は 0 より大とし、

e は 0 乃至約 7 とし、

またここに、前記組成は 25℃ において少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有するガラス質リチウムカチオン導体を主成分とする酸化－硫化リン固状電解質に関するものである。

〔従来技術と問題点〕

イオン伝導性は通常、液状塩溶液を通してのイオンの流れと関連している。イオン伝導体として、すなわち乾電池電解質として使用する多くの場合に、液状溶液は、その操作および封入に伴う困難を減少させるため、ペーストまたはゲル化基質の形で固定され、あるいはセパレータの中に吸収される。しかし固定化の後でさえも、この系は尚も漏れの可能性があり、塩の乾燥または再結晶の故に限られた貯蔵寿命を有し、また電解質の液状範囲に対応する限られた温度範囲内においてのみ使用することができる。更に、多量の固定化物質を使用すれば、小型化の目的に沿わない。

また、マイクロ電子回路設計の改良に伴って、一般に電子装置の電流要求量が低下してきた。またこの事は、マイクロアンペア レンジの電流のみを発生する事のできる固体電解質電源の用途を拡大した。このような固体電解質系は、液相および腐食現象の不存在により電解質漏れと内部ガス発生の問題を有しないという基本的利点がある。更に、この種の電解質系は通常の液状電解質電源よりも遥かに長い貯蔵寿命を有する。

液状系の欠点を克服するため、研究者は、常温で固体であると共に一般に使用される液状系に近い導電率を有する化合物を発見しようとして、多数の固体化合物を調査した。固体電解質は、電池の内部短絡を生じないように本質的に電子絶縁体でなければならないと同時に、この固体電解質を通してのイオン泳動を可能としなければならない。常温で固体のある種の金属塩が、これを実際に電池に応用する事ができる程度に高い導電率を有する事が発見された。例えば、米国特許第 3,723,185 号は、一般式 AgI-MCN-AgCN に対応する化合物またはその変形の固状電解質を開示している。ここに M はカリウム、ルビジウム、セシウムまたはその混合物である。

米国特許第 4,331,750 号は、固体電解質として使用するに適し、下記一般式を有するカチオン伝導性ガラス質組成物を開示している。

50 $a\text{P}_2\text{S}_5$, $b\text{Li}_2\text{S}$, $c\text{LiX}$

ここに、Xは塩素、臭素、またはヨウ素であり、cは0より大または0に等しく、

比率 $b / (a + b)$ は0.61と0.70との間にあり、比率 $c / (a + b + c)$ は、組成 aP_2S_5 、 bLi_2S 中のLiXのガラス相溶解度に対応した限度より大、またはこれと同等である。

米国特許第4,465,746号に開示された固体電解質は、下記の一般式を有する。

$SiS_2, xLi_2S, yLiI$

ここに、 $x = 0.8 \sim 1.5$ 、

y は0～約2、また

ここに、前記組成物は25℃において少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する。

米国特許第4,513,070号は、下記の一般式を有するガラス質物質を使用する電気化学的電池を開示している。

$xA, R_0 - yN_2, R_0 - zN_2, Y$ 。

ここに、AはSi、Ge、P、S、B、Nb、As、V、CrまたはMo；RはO、SまたはSe；NはLi、Na、KまたはAg、またはYはI、Br、Cl、F、 ClO_4 、 CF_3SO_3 、SCNまたは SO_4 であり、但しこの化合物は少なくとも2つの塩 N_2Y を含有するものとする。 a, b, m, c, n, p は対応のグループの中の成分の化学量論的量に対応する指数を表し、また x, y, z はそ合計が1に等しく、ガラス質物質のそれぞれ形成系、変性系およびドーピング系を成す化合物の全体モル分率に対応する指数を表す。これらの指数の値は、与えられた物質のガラス質レンジと両立するものである。

1985年6月28日出願の米国特願第479,780号は、下記の組成のガラス質リチウムカチオン導体を有する四元固体電解質を開示している。

aX, bLi_2S, Y, Z

ここに、

Xは P_2S_5 と SiS_2 とから成るグループから選ばれ、

aは約0.5～約2、

bは0.25～2、

Yは Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 および Li_2SiO_4 から成るグループから選ばれた酸素含有リチウム化合物、また

Zは LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ および LiF から成るグループから選ばれたドーパントである。

1985年6月29日出願の米国特許749,774は、下記の組成の固体ガラス質リチウムカチオン導体を開示している。

aX, bLi_2S, Y

ここに、 x は P_2S_5 および SiS_2 から成るグループから選ばれる。

aは約0.5～約2、

bは0.25～2、また

Yは Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $LiOH$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_2SO_4 および Li_2SiO_4 などの酸素含有リチウム化合物とする。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、固状電池系において固体電解質として

使用する事のできる新規なクラスの酸化-硫化リン組成物を提供するにある。

本発明の他の目的は、25℃において少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する硫化酸化リンを含む固体電解質を提供するにある。

前記の目的およびその他の目的は下記の説明から更に明らかとなる。

〔発明の概要〕

本発明は、下記の組成を有し、

10 $P_4O_6, cLi_2S, dLi_2O, eX$

ここに、Xは $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 LiF 、 LiI 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2SiO_4 、および Li_2SiO_4 から成るグループから選ばれ、

aは $(10 - b)$ に等しく、ここにbは0より大、10より小であり、但しbが6の場合、aは3とする事ができ、cとdは0乃至約4であり、但しcとdが共に0より大であるとき、 $d = 4 - c$ とし、またcまたはdが0であるとき、それぞれdまたはcは0より大とし、eは0乃至約7とする。

ガラス質リチウムカチオン導体を有する酸化-硫化リン固状電解質に関するものである。

本発明において使用するために好ましい酸化-硫化ネットワーク形成剤は、 P_4O_6 、 $P_4O_6S_2$ 、 $P_4O_6S_4$ 、 $P_4O_6S_6$ 、 $P_4O_6S_8$ 、 $P_4O_6S_{10}$ 、 $P_4O_6S_{12}$ 、 $P_4O_6S_{14}$ 、 $P_4O_6S_{16}$ 、 $P_4O_6S_{18}$ 、 $P_4O_6S_{20}$ 、 $P_4O_6S_{22}$ 、 $P_4O_6S_{24}$ 、 $P_4O_6S_{26}$ 、 $P_4O_6S_{28}$ 、 $P_4O_6S_{30}$ 、 $P_4O_6S_{32}$ 、 $P_4O_6S_{34}$ 、 $P_4O_6S_{36}$ 、 $P_4O_6S_{38}$ 、 $P_4O_6S_{40}$ 、 $P_4O_6S_{42}$ 、 $P_4O_6S_{44}$ 、 $P_4O_6S_{46}$ 、 $P_4O_6S_{48}$ 、 $P_4O_6S_{50}$ 、 $P_4O_6S_{52}$ 、 $P_4O_6S_{54}$ 、 $P_4O_6S_{56}$ 、 $P_4O_6S_{58}$ 、 $P_4O_6S_{60}$ 、 $P_4O_6S_{62}$ 、 $P_4O_6S_{64}$ 、 $P_4O_6S_{66}$ 、 $P_4O_6S_{68}$ 、 $P_4O_6S_{70}$ 、 $P_4O_6S_{72}$ 、 $P_4O_6S_{74}$ 、 $P_4O_6S_{76}$ 、 $P_4O_6S_{78}$ 、 $P_4O_6S_{80}$ 、 $P_4O_6S_{82}$ 、 $P_4O_6S_{84}$ 、 $P_4O_6S_{86}$ 、 $P_4O_6S_{88}$ 、 $P_4O_6S_{90}$ 、 $P_4O_6S_{92}$ 、 $P_4O_6S_{94}$ 、 $P_4O_6S_{96}$ 、 $P_4O_6S_{98}$ 、 $P_4O_6S_{100}$ 、 $P_4O_6S_{102}$ 、 $P_4O_6S_{104}$ 、 $P_4O_6S_{106}$ 、 $P_4O_6S_{108}$ 、 $P_4O_6S_{110}$ 、 $P_4O_6S_{112}$ 、 $P_4O_6S_{114}$ 、 $P_4O_6S_{116}$ 、 $P_4O_6S_{118}$ 、 $P_4O_6S_{120}$ 、 $P_4O_6S_{122}$ 、 $P_4O_6S_{124}$ 、 $P_4O_6S_{126}$ 、 $P_4O_6S_{128}$ 、 $P_4O_6S_{130}$ 、 $P_4O_6S_{132}$ 、 $P_4O_6S_{134}$ 、 $P_4O_6S_{136}$ 、 $P_4O_6S_{138}$ 、 $P_4O_6S_{140}$ 、 $P_4O_6S_{142}$ 、 $P_4O_6S_{144}$ 、 $P_4O_6S_{146}$ 、 $P_4O_6S_{148}$ 、 $P_4O_6S_{150}$ 、 $P_4O_6S_{152}$ 、 $P_4O_6S_{154}$ 、 $P_4O_6S_{156}$ 、 $P_4O_6S_{158}$ 、 $P_4O_6S_{160}$ 、 $P_4O_6S_{162}$ 、 $P_4O_6S_{164}$ 、 $P_4O_6S_{166}$ 、 $P_4O_6S_{168}$ 、 $P_4O_6S_{170}$ 、 $P_4O_6S_{172}$ 、 $P_4O_6S_{174}$ 、 $P_4O_6S_{176}$ 、 $P_4O_6S_{178}$ 、 $P_4O_6S_{180}$ 、 $P_4O_6S_{182}$ 、 $P_4O_6S_{184}$ 、 $P_4O_6S_{186}$ 、 $P_4O_6S_{188}$ 、 $P_4O_6S_{190}$ 、 $P_4O_6S_{192}$ 、 $P_4O_6S_{194}$ 、 $P_4O_6S_{196}$ 、 $P_4O_6S_{198}$ 、 $P_4O_6S_{200}$ 、 $P_4O_6S_{202}$ 、 $P_4O_6S_{204}$ 、 $P_4O_6S_{206}$ 、 $P_4O_6S_{208}$ 、 $P_4O_6S_{210}$ 、 $P_4O_6S_{212}$ 、 $P_4O_6S_{214}$ 、 $P_4O_6S_{216}$ 、 $P_4O_6S_{218}$ 、 $P_4O_6S_{220}$ 、 $P_4O_6S_{222}$ 、 $P_4O_6S_{224}$ 、 $P_4O_6S_{226}$ 、 $P_4O_6S_{228}$ 、 $P_4O_6S_{230}$ 、 $P_4O_6S_{232}$ 、 $P_4O_6S_{234}$ 、 $P_4O_6S_{236}$ 、 $P_4O_6S_{238}$ 、 $P_4O_6S_{240}$ 、 $P_4O_6S_{242}$ 、 $P_4O_6S_{244}$ 、 $P_4O_6S_{246}$ 、 $P_4O_6S_{248}$ 、 $P_4O_6S_{250}$ 、 $P_4O_6S_{252}$ 、 $P_4O_6S_{254}$ 、 $P_4O_6S_{256}$ 、 $P_4O_6S_{258}$ 、 $P_4O_6S_{260}$ 、 $P_4O_6S_{262}$ 、 $P_4O_6S_{264}$ 、 $P_4O_6S_{266}$ 、 $P_4O_6S_{268}$ 、 $P_4O_6S_{270}$ 、 $P_4O_6S_{272}$ 、 $P_4O_6S_{274}$ 、 $P_4O_6S_{276}$ 、 $P_4O_6S_{278}$ 、 $P_4O_6S_{280}$ 、 $P_4O_6S_{282}$ 、 $P_4O_6S_{284}$ 、 $P_4O_6S_{286}$ 、 $P_4O_6S_{288}$ 、 $P_4O_6S_{290}$ 、 $P_4O_6S_{292}$ 、 $P_4O_6S_{294}$ 、 $P_4O_6S_{296}$ 、 $P_4O_6S_{298}$ 、 $P_4O_6S_{300}$ 、 $P_4O_6S_{302}$ 、 $P_4O_6S_{304}$ 、 $P_4O_6S_{306}$ 、 $P_4O_6S_{308}$ 、 $P_4O_6S_{310}$ 、 $P_4O_6S_{312}$ 、 $P_4O_6S_{314}$ 、 $P_4O_6S_{316}$ 、 $P_4O_6S_{318}$ 、 $P_4O_6S_{320}$ 、 $P_4O_6S_{322}$ 、 $P_4O_6S_{324}$ 、 $P_4O_6S_{326}$ 、 $P_4O_6S_{328}$ 、 $P_4O_6S_{330}$ 、 $P_4O_6S_{332}$ 、 $P_4O_6S_{334}$ 、 $P_4O_6S_{336}$ 、 $P_4O_6S_{338}$ 、 $P_4O_6S_{340}$ 、 $P_4O_6S_{342}$ 、 $P_4O_6S_{344}$ 、 $P_4O_6S_{346}$ 、 $P_4O_6S_{348}$ 、 $P_4O_6S_{350}$ 、 $P_4O_6S_{352}$ 、 $P_4O_6S_{354}$ 、 $P_4O_6S_{356}$ 、 $P_4O_6S_{358}$ 、 $P_4O_6S_{360}$ 、 $P_4O_6S_{362}$ 、 $P_4O_6S_{364}$ 、 $P_4O_6S_{366}$ 、 $P_4O_6S_{368}$ 、 $P_4O_6S_{370}$ 、 $P_4O_6S_{372}$ 、 $P_4O_6S_{374}$ 、 $P_4O_6S_{376}$ 、 $P_4O_6S_{378}$ 、 $P_4O_6S_{380}$ 、 $P_4O_6S_{382}$ 、 $P_4O_6S_{384}$ 、 $P_4O_6S_{386}$ 、 $P_4O_6S_{388}$ 、 $P_4O_6S_{390}$ 、 $P_4O_6S_{392}$ 、 $P_4O_6S_{394}$ 、 $P_4O_6S_{396}$ 、 $P_4O_6S_{398}$ 、 $P_4O_6S_{400}$ 、 $P_4O_6S_{402}$ 、 $P_4O_6S_{404}$ 、 $P_4O_6S_{406}$ 、 $P_4O_6S_{408}$ 、 $P_4O_6S_{410}$ 、 $P_4O_6S_{412}$ 、 $P_4O_6S_{414}$ 、 $P_4O_6S_{416}$ 、 $P_4O_6S_{418}$ 、 $P_4O_6S_{420}$ 、 $P_4O_6S_{422}$ 、 $P_4O_6S_{424}$ 、 $P_4O_6S_{426}$ 、 $P_4O_6S_{428}$ 、 $P_4O_6S_{430}$ 、 $P_4O_6S_{432}$ 、 $P_4O_6S_{434}$ 、 $P_4O_6S_{436}$ 、 $P_4O_6S_{438}$ 、 $P_4O_6S_{440}$ 、 $P_4O_6S_{442}$ 、 $P_4O_6S_{444}$ 、 $P_4O_6S_{446}$ 、 $P_4O_6S_{448}$ 、 $P_4O_6S_{450}$ 、 $P_4O_6S_{452}$ 、 $P_4O_6S_{454}$ 、 $P_4O_6S_{456}$ 、 $P_4O_6S_{458}$ 、 $P_4O_6S_{460}$ 、 $P_4O_6S_{462}$ 、 $P_4O_6S_{464}$ 、 $P_4O_6S_{466}$ 、 $P_4O_6S_{468}$ 、 $P_4O_6S_{470}$ 、 $P_4O_6S_{472}$ 、 $P_4O_6S_{474}$ 、 $P_4O_6S_{476}$ 、 $P_4O_6S_{478}$ 、 $P_4O_6S_{480}$ 、 $P_4O_6S_{482}$ 、 $P_4O_6S_{484}$ 、 $P_4O_6S_{486}$ 、 $P_4O_6S_{488}$ 、 $P_4O_6S_{490}$ 、 $P_4O_6S_{492}$ 、 $P_4O_6S_{494}$ 、 $P_4O_6S_{496}$ 、 $P_4O_6S_{498}$ 、 $P_4O_6S_{500}$ 、 $P_4O_6S_{502}$ 、 $P_4O_6S_{504}$ 、 $P_4O_6S_{506}$ 、 $P_4O_6S_{508}$ 、 $P_4O_6S_{510}$ 、 $P_4O_6S_{512}$ 、 $P_4O_6S_{514}$ 、 $P_4O_6S_{516}$ 、 $P_4O_6S_{518}$ 、 $P_4O_6S_{520}$ 、 $P_4O_6S_{522}$ 、 $P_4O_6S_{524}$ 、 $P_4O_6S_{526}$ 、 $P_4O_6S_{528}$ 、 $P_4O_6S_{530}$ 、 $P_4O_6S_{532}$ 、 $P_4O_6S_{534}$ 、 $P_4O_6S_{536}$ 、 $P_4O_6S_{538}$ 、 $P_4O_6S_{540}$ 、 $P_4O_6S_{542}$ 、 $P_4O_6S_{544}$ 、 $P_4O_6S_{546}$ 、 $P_4O_6S_{548}$ 、 $P_4O_6S_{550}$ 、 $P_4O_6S_{552}$ 、 $P_4O_6S_{554}$ 、 $P_4O_6S_{556}$ 、 $P_4O_6S_{558}$ 、 $P_4O_6S_{560}$ 、 $P_4O_6S_{562}$ 、 $P_4O_6S_{564}$ 、 $P_4O_6S_{566}$ 、 $P_4O_6S_{568}$ 、 $P_4O_6S_{570}$ 、 $P_4O_6S_{572}$ 、 $P_4O_6S_{574}$ 、 $P_4O_6S_{576}$ 、 $P_4O_6S_{578}$ 、 $P_4O_6S_{580}$ 、 $P_4O_6S_{582}$ 、 $P_4O_6S_{584}$ 、 $P_4O_6S_{586}$ 、 $P_4O_6S_{588}$ 、 $P_4O_6S_{590}$ 、 $P_4O_6S_{592}$ 、 $P_4O_6S_{594}$ 、 $P_4O_6S_{596}$ 、 $P_4O_6S_{598}$ 、 $P_4O_6S_{600}$ 、 $P_4O_6S_{602}$ 、 $P_4O_6S_{604}$ 、 $P_4O_6S_{606}$ 、 $P_4O_6S_{608}$ 、 $P_4O_6S_{610}$ 、 $P_4O_6S_{612}$ 、 $P_4O_6S_{614}$ 、 $P_4O_6S_{616}$ 、 $P_4O_6S_{618}$ 、 $P_4O_6S_{620}$ 、 $P_4O_6S_{622}$ 、 $P_4O_6S_{624}$ 、 $P_4O_6S_{626}$ 、 $P_4O_6S_{628}$ 、 $P_4O_6S_{630}$ 、 $P_4O_6S_{632}$ 、 $P_4O_6S_{634}$ 、 $P_4O_6S_{636}$ 、 $P_4O_6S_{638}$ 、 $P_4O_6S_{640}$ 、 $P_4O_6S_{642}$ 、 $P_4O_6S_{644}$ 、 $P_4O_6S_{646}$ 、 $P_4O_6S_{648}$ 、 $P_4O_6S_{650}$ 、 $P_4O_6S_{652}$ 、 $P_4O_6S_{654}$ 、 $P_4O_6S_{656}$ 、 $P_4O_6S_{658}$ 、 $P_4O_6S_{660}$ 、 $P_4O_6S_{662}$ 、 $P_4O_6S_{664}$ 、 $P_4O_6S_{666}$ 、 $P_4O_6S_{668}$ 、 $P_4O_6S_{670}$ 、 $P_4O_6S_{672}$ 、 $P_4O_6S_{674}$ 、 $P_4O_6S_{676}$ 、 $P_4O_6S_{678}$ 、 $P_4O_6S_{680}$ 、 $P_4O_6S_{682}$ 、 $P_4O_6S_{684}$ 、 $P_4O_6S_{686}$ 、 $P_4O_6S_{688}$ 、 $P_4O_6S_{690}$ 、 $P_4O_6S_{692}$ 、 $P_4O_6S_{694}$ 、 $P_4O_6S_{696}$ 、 $P_4O_6S_{698}$ 、 $P_4O_6S_{700}$ 、 $P_4O_6S_{702}$ 、 $P_4O_6S_{704}$ 、 $P_4O_6S_{706}$ 、 $P_4O_6S_{708}$ 、 $P_4O_6S_{710}$ 、 $P_4O_6S_{712}$ 、 $P_4O_6S_{714}$ 、 $P_4O_6S_{716}$ 、 $P_4O_6S_{718}$ 、 $P_4O_6S_{720}$ 、 $P_4O_6S_{722}$ 、 $P_4O_6S_{724}$ 、 $P_4O_6S_{726}$ 、 $P_4O_6S_{728}$ 、 $P_4O_6S_{730}$ 、 $P_4O_6S_{732}$ 、 $P_4O_6S_{734}$ 、 $P_4O_6S_{736}$ 、 $P_4O_6S_{738}$ 、 $P_4O_6S_{740}$ 、 $P_4O_6S_{742}$ 、 $P_4O_6S_{744}$ 、 $P_4O_6S_{746}$ 、 $P_4O_6S_{748}$ 、 $P_4O_6S_{750}$ 、 $P_4O_6S_{752}$ 、 $P_4O_6S_{754}$ 、 $P_4O_6S_{756}$ 、 $P_4O_6S_{758}$ 、 $P_4O_6S_{760}$ 、 $P_4O_6S_{762}$ 、 $P_4O_6S_{764}$ 、 $P_4O_6S_{766}$ 、 $P_4O_6S_{768}$ 、 $P_4O_6S_{770}$ 、 $P_4O_6S_{772}$ 、 $P_4O_6S_{774}$ 、 $P_4O_6S_{776}$ 、 $P_4O_6S_{778}$ 、 $P_4O_6S_{780}$ 、 $P_4O_6S_{782}$ 、 $P_4O_6S_{784}$ 、 $P_4O_6S_{786}$ 、 $P_4O_6S_{788}$ 、 $P_4O_6S_{790}$ 、 $P_4O_6S_{792}$ 、 $P_4O_6S_{794}$ 、 $P_4O_6S_{796}$ 、 $P_4O_6S_{798}$ 、 $P_4O_6S_{800}$ 、 $P_4O_6S_{802}$ 、 $P_4O_6S_{804}$ 、 $P_4O_6S_{806}$ 、 $P_4O_6S_{808}$ 、 $P_4O_6S_{810}$ 、 $P_4O_6S_{812}$ 、 $P_4O_6S_{814}$ 、 $P_4O_6S_{816}$ 、 $P_4O_6S_{818}$ 、 $P_4O_6S_{820}$ 、 $P_4O_6S_{822}$ 、 $P_4O_6S_{824}$ 、 $P_4O_6S_{826}$ 、 $P_4O_6S_{828}$ 、 $P_4O_6S_{830}$ 、 $P_4O_6S_{832}$ 、 $P_4O_6S_{834}$ 、 $P_4O_6S_{836}$ 、 $P_4O_6S_{838}$ 、 $P_4O_6S_{840}$ 、 $P_4O_6S_{842}$ 、 $P_4O_6S_{844}$ 、 $P_4O_6S_{846}$ 、 $P_4O_6S_{848}$ 、 $P_4O_6S_{850}$ 、 $P_4O_6S_{852}$ 、 $P_4O_6S_{854}$ 、 $P_4O_6S_{856}$ 、 $P_4O_6S_{858}$ 、 $P_4O_6S_{860}$ 、 $P_4O_6S_{862}$ 、 $P_4O_6S_{864}$ 、 $P_4O_6S_{866}$ 、 $P_4O_6S_{868}$ 、 $P_4O_6S_{870}$ 、 $P_4O_6S_{872}$ 、 $P_4O_6S_{874}$ 、 $P_4O_6S_{876}$ 、 $P_4O_6S_{878}$ 、 $P_4O_6S_{880}$ 、 $P_4O_6S_{882}$ 、 $P_4O_6S_{884}$ 、 $P_4O_6S_{886}$ 、 $P_4O_6S_{888}$ 、 $P_4O_6S_{890}$ 、 $P_4O_6S_{892}$ 、 $P_4O_6S_{894}$ 、 $P_4O_6S_{896}$ 、 $P_4O_6S_{898}$ 、 $P_4O_6S_{900}$ 、 $P_4O_6S_{902}$ 、 $P_4O_6S_{904}$ 、 $P_4O_6S_{906}$ 、 $P_4O_6S_{908}$ 、 $P_4O_6S_{910}$ 、 $P_4O_6S_{912}$ 、 $P_4O_6S_{914}$ 、 $P_4O_6S_{916}$ 、 $P_4O_6S_{918}$ 、 $P_4O_6S_{920}$ 、 $P_4O_6S_{922}$ 、 $P_4O_6S_{924}$ 、 $P_4O_6S_{926}$ 、 $P_4O_6S_{928}$ 、 $P_4O_6S_{930}$ 、 $P_4O_6S_{932}$ 、 $P_4O_6S_{934}$ 、 $P_4O_6S_{936}$ 、 $P_4O_6S_{938}$ 、 $P_4O_6S_{940}$ 、 $P_4O_6S_{942}$ 、 $P_4O_6S_{944}$ 、 $P_4O_6S_{946}$ 、 $P_4O_6S_{948}$ 、 $P_4O_6S_{950}$ 、 $P_4O_6S_{952}$ 、 $P_4O_6S_{954}$ 、 $P_4O_6S_{956}$ 、 $P_4O_6S_{958}$ 、 $P_4O_6S_{960}$ 、 $P_4O_6S_{962}$ 、 $P_4O_6S_{964}$ 、 $P_4O_6S_{966}$ 、 $P_4O_6S_{968}$ 、 $P_4O_6S_{970}$ 、 $P_4O_6S_{972}$ 、 $P_4O_6S_{974}$ 、 $P_4O_6S_{976}$ 、 $P_4O_6S_{978}$ 、 $P_4O_6S_{980}$ 、 $P_4O_6S_{982}$ 、 $P_4O_6S_{984}$ 、 $P_4O_6S_{986}$ 、 $P_4O_6S_{988}$ 、 $P_4O_6S_{990}$ 、 $P_4O_6S_{992}$ 、 $P_4O_6S_{994}$ 、 $P_4O_6S_{996}$ 、 $P_4O_6S_{998}$ 、 $P_4O_6S_{1000}$ 、 $P_4O_6S_{1002}$ 、 $P_4O_6S_{1004}$ 、 $P_4O_6S_{1006}$ 、 $P_4O_6S_{1008}$ 、 $P_4O_6S_{1010}$ 、 $P_4O_6S_{1012}$ 、 $P_4O_6S_{1014}$ 、 $P_4O_6S_{1016}$ 、 $P_4O_6S_{1018}$ 、 $P_4O_6S_{1020}$ 、 $P_4O_6S_{1022}$ 、 $P_4O_6S_{1024}$ 、 $P_4O_6S_{1026}$ 、 $P_4O_6S_{1028}$ 、 $P_4O_6S_{1030}$ 、 $P_4O_6S_{1032}$ 、 $P_4O_6S_{1034}$ 、 $P_4O_6S_{1036}$ 、 $P_4O_6S_{1038}$ 、 $P_4O_6S_{1040}$ 、 $P_4O_6S_{1042}$ 、 $P_4O_6S_{1044}$ 、 $P_4O_6S_{1046}$ 、 $P_4O_6S_{1048}$ 、 $P_4O_6S_{1050}$ 、 $P_4O_6S_{1052}$ 、 $P_4O_6S_{1054}$ 、 $P_4O_6S_{1056}$ 、 $P_4O_6S_{1058}$ 、 $P_4O_6S_{1060}$ 、 $P_4O_6S_{1062}$ 、 $P_4O_6S_{1064}$ 、 $P_4O_6S_{1066}$ 、 $P_4O_6S_{1068}$ 、 $P_4O_6S_{1070}$ 、 $P_4O_6S_{1072}$ 、 $P_4O_6S_{1074}$ 、 $P_4O_6S_{1076}$ 、 $P_4O_6S_{1078}$ 、 $P_4O_6S_{1080}$ 、 $P_4O_6S_{1082}$ 、 $P_4O_6S_{1084}$ 、 $P_4O_6S_{1086}$ 、 $P_4O_6S_{1088}$ 、 $P_4O_6S_{1090}$ 、 $P_4O_6S_{1092}$ 、 $P_4O_6S_{1094}$ 、 $P_4O_6S_{1096}$ 、 $P_4O_6S_{1098}$ 、 $P_4O_6S_{1100}$ 、 $P_4O_6S_{1102}$ 、 $P_4O_6S_{1104}$ 、 $P_4O_6S_{1106}$ 、 $P_4O_6S_{1108}$ 、 $P_4O_6S_{1110}$ 、 $P_4O_6S_{1112}$ 、 $P_4O_6S_{1114}$ 、 $P_4O_6S_{1116}$ 、 $P_4O_6S_{1118}$ 、 $P_4O_6S_{1120}$ 、 $P_4O_6S_{1122}$ 、 $P_4O_6S_{1124}$ 、 $P_4O_6S_{1126}$ 、 $P_4O_6S_{1$

するものとする。

本発明のガラス質組成物は、まず酸化-硫化リンを、化学量論的量のネットワークドーパントおよび／またはネットワーク形成剤と共に、またはこれを伴わずに、不活性ガスを満たしたドライボックスの中で少なくとも一種のネットワーク変性剤と混合する事によって1気圧で製造される。次にこの混合物をガラス質炭素ルツボの中に配置し、このルツボを不活性ガス反応室の中に配置する。酸化-硫化リンがネットワーク変性剤および、使用されればネットワーク・ドーパントおよび／または他のネットワーク形成剤と反応するのに十分な時間、高温で加熱される。一般にネットワーク・ドーパントとしてのLiIと共にネットワーク変性剤としての Li_2S を使用する場合、この混合物を約950℃で、約1時間加熱する事ができる。次に融解混合物を一般に常温(約20℃)まで急冷して、ガラス質固体を形成する。

所望ならば、ネットワーク変性剤および、使用されるならネットワーク・ドーパントおよび／または他のネットワーク形成剤を融解した酸化-硫化リン化合物に対して添加し、この混合物をガラス質炭素ルツボの中に配置し、次に融解した酸化-硫化リン化合物中の液体を成すに十分な時間、この混合物を高温で加熱する。次にこの混合物を常温(約20℃)まで急冷する。一般に前記の成分の使用した混合物は約1時間、約950℃に加熱する事ができる。

融解した酸化-硫化リン化合物を形成するため、 P_2O_5 を P_2S_5 と混合し、これを加熱して融解生成物を作る。例えば、0.8モルの P_2O_5 を1.2モルの P_2S_5 と混合し、約500℃の高温に加熱して、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ を形成する。この酸化-硫化リン化合物を、前述のようにネットワーク変性剤、および所望ならばネットワークドーパントおよび／または他のネットワーク形成剤と混合する事ができる。本発明の好ましい固体電解質組成物は、 $2\text{LiBr} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$; $5\text{LiI} \cdot 4\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$; $2\text{LiI} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ および $2.5\text{LiI} \cdot 2\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ である。

最も好ましい固体電解質組成物は、 $5\text{LiI} \cdot 4\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ である。

本発明の固体電解質について使用するに適した負極物質は、リチウム、銀、ナトリウム、カリウム、およびルビジウムである。好ましい負極物質はリチウム、およびリチウム合金である。

本発明の固体電解質と共に使用するに適した正極は、ポリ(N-ビニルピロリドン)(PVP)+ヨウ素、PVP+ヨウ素+ TiS_2 、 FeS_2 、 Sb_2S_3 、 TiS_2 、 MoS_2 、 $\text{TiS}_2 + \text{MoS}_2$ 、ハロゲンとの有機電荷移動錯化合物および MnO_2 である。

実施例 1

3gの P_2O_5 と7gの P_2S_5 とを1:1.5モル比でヘリウム充填ドライボックスの中で混合する事によりガラス質 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ を作った。この混合物をガラス質炭素ルツボの中に配置し、このルツボをガラス質シリカ反応管の中に配

置した。この反応管を閉鎖し、通常の排気口と、ヘリウムを送入するための通常の小型の取り入れ送管とを取り付けた。 P_2O_5 と P_2S_5 との混合物を1気圧のヘリウムのもとに10分間、950℃で加熱し、つぎに反応管を冷水に浸漬する事により常温(20℃)にまで急冷した。得られたガラス質 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ を粉碎した。

10gのガラス質 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ を17.6gのLiIおよび4.83gの Li_2S と混合した。混合物を粉碎し、ガラス質炭素ルツボの中に配置し、つぎに反応管の中に入れた。1気圧のヘリウム圧のもとに、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5/\text{LiI}/\text{Li}_2\text{S}$ 混合物を10分間、950℃で加熱し、つぎに反応管を冷水中に浸漬する事により常温(20℃)に急冷した。得られたガラス質 $2.5\text{Li} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ 固体電解質を粉碎し、ペレット状に形成すると、25℃で $3.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する事が発見された。

さらに詳細に述べるならば、導電率を測定するため、鋼製ラムを備えた通常の鋼金型の中で粉末材料を二硫化チタン電極間において13,000psiの圧力のもとに(等軸圧を加える事により)ペレット化した。固体電解質ディスクを TiS_2 と共に金型から排出し、ポリエチレンバッグの中に加熱密封した。密封取り付けフタを備えたアルコール充填ポリテトラフルオロエチレン シリンダの中に、前記のバッグの中に密封された試料を入れた。このシリンダを、鋼ラムを備えた大型鋼金型の中に配置した。試料を収容したアルコール充填ポリテトラフルオロエチレン シリンダを54,000psiに圧縮し、その結果、ガラス試料とその電極のアイソスタチック圧縮が実施された。 $\text{TiS}_2/\text{固体電解質}/\text{TiS}_2$ 試料を、金接点を備え弾発されたホルダの中に入れた。J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969)によって最初に固体電解質に応用されたコンプレックス・プレーン技術を使用して、試料の導電率を測定した。コンプレックス・プレーン技術は、固体電解質導電率の測定のため、現在ほとんど世界的に適用されている。

実施例 2

4.9gの P_2O_5 と5.1gの P_2S_5 を1.5:1モル比で使用した事以外は実施例1と同様に繰り返した。15.4gのLiIと、4.8gの Li_2S を用いて、実施例1と同様の手順を用いた。得られたガラス質 $2.5\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ 固体電解質を粉碎し、ペレット化し、25℃において $0.23 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する事が発見された。

実施例 3

3個の0.787インチ直径×0.063インチ高さのコイン型電池を作った。一部の固体電解質を含有する TiS_2 から成る正極を各電池に用いた。 TiS_2 を、実施例1と同様にして作られた $2.5\text{Li} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{S}_5$ のセパレータ層およびリチウム負極と共に、米国特許第4,477,545号に記載のようにして、80,000psiでアイソスタチック圧縮し、次に各電池ハウジングの中に組み込んだ。各電池を常温で、種々の負荷を通して、1.4ボルト、カットオフまで連続

放電させた。時間に対する電圧読み値を下記の表に示す。各電池は20オームの初インピーダンスと、20～40オームの最終インピーダンスとを有していた。

表

Li/2.5LiI・Li ₄ P ₂ O ₇ S ₅ /TiS ₂			
電池	負荷	電圧(ボルト)	時間(時間)
A	10K ohm	2.43	0
	10K ohm	2.35	1
	10K ohm	2.31	5
	10K ohm	2.26	13
	10K ohm	2.11	41
	10K ohm	1.97	69
	10K ohm	1.92	77
	10K ohm	1.87	85
	10K ohm	1.37	137
	10K ohm	1.37	137
B	15K ohm	2.47	0
	15K ohm	2.31	17
	15K ohm	2.16	65
	15K ohm	2.05	101
	15K ohm	1.81	161
	15K ohm	1.62	189
	15K ohm	1.39	205
	15K ohm	1.39	205
C	30K ohm	2.40	0
	30K ohm	2.27	85
	30K ohm	2.17	161

電池	負荷	電圧(ボルト)	時間(時間)
	30K ohm	1.94	305
	30K ohm	1.75	377
	30K ohm	1.34	413

本発明は前記の説明のみに限定されるものでなく、その趣旨の範囲内において任意に変更実施できる。

Set Items Description
--- ----

1/3,AB/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004693236

WPI Acc No: 1986-196578/198630

XRAM Acc No: C86-084771

XRPX Acc No: N86-146893

Lithium contg. phosphorus oxide sulphide solid electrolyte - for solid state cells, has high room temp. conductivity

Patent Assignee: EVEREADY BATTERY CO INC (EVEY); UNION CARBIDE CORP (UNIC)

Inventor: AKRIDGE J R

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4599284	A	19860708	US 85782467	A	19851001	198630 B
EP 219597	A	19870429	EP 86104657	A	19860405	198717
JP 62082665	A	19870416	JP 86127419	A	19860603	198721
AU 8655660	A	19870402				198725
BR 8601780	A	19870602				198728
EP 219597	B	19891227				199001
DE 3667881	G	19900201				199006
CA 1265579	A	19900206				199010

Priority Applications (No Type Date): US 85782467 A 19851001

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 4599284	A		5		
EP 219597	A	E			
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB LI					
EP 219597	B	E			
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB LI					

Abstract (Basic): US 4599284 A

A phosphorous oxide-sulphide solid state electrolyte has the compsn. $P40aSb.cLi2S.dLi2O$. ex: where LiBr, LiCl, LiF, LiI, $Li2CO3$, $Li2SiO3$, $Li4SiO4$; a = (10-b), and b is greater than 0 and less than 10, but when b = 6, a may = 3; c and d = 0-4, but when both are greater than 0, d = 4-c, and when c or d = 0 the other is greater than 0; e = 0-7; e.g. $5LiI.4Li2S.P40S9$. A solid state cell comprises an anode, a cathode and the solid state electrolyte.

Pref. $P40aSb= P40rS5, P404S6, P403S7, P402S8, P401S9$; c,d = 1-4; e = 0-5. Specific electrolytes are $5LiI.4Li2S.P40S9$; $2LiI.2Li2S.P202S$; $2LiI.2Li2S.Ps02S3$; $2.5LiI.2Li2S.P202S3$; $2LiBr.2Li2S.P203S2$. The anode is Li, Li alloy, Na, K, Rb, Ag. The cathode is $TiS2 + MoS3, MoS3$, poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) + I2, PVP + I2 + $TiS2, FeS2, Sb2S3$ or $MnO2$.

USE/ADVANTAGE - The cell is useful for microelectronic circuits. The solid electrolyte has a conductivity at least 0.75×10 power -4 ohm-1 cm-1 at 25 deg.C. (5pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 219597 B

A phosphorus oxide-sulphide solid state electrolyte of the composition: $P4PaSb, cLi2S, dLi3O, eX$ where X is selected from the group consisting of LiBr, LiCl, LiF, LiI, $Li2CO3, Li2SiO3$ and $Li4SiO4$; a is equal to (10-b) with b being greater than 0 and less than 10 with the proviso however that when b is 6, a can be 3; c and d are from 0 to about 4 with the proviso that when c and d are both greater than 0 then d = 4-c, and when c or d is 0 then d or c, respectively is greater than 0; and e is from 0 to about 7. (7pp)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**